



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06011601 A**(43) Date of publication of application: **21.01.94**

(51) Int. Cl. **G02B 1/10**
C08J 7/04
C09D 1/00
C09D 5/00
C09D 5/00
C09D183/04

(21) Application number: **04169282**(22) Date of filing: **26.06.92**(71) Applicant: **NIKON CORP**

(72) Inventor: **ITAGAKI SHIGEO**
KIMURA YOICHI
HORIBE TOSHIHIKO
YOSHIDA YOSHINORI
SAITO SEIJI
TAKI KAZUYA
NARISAWA KOJI

(54) **ANTIREFLECTION PLASTIC LENS**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To eliminate interference fringes in a hard coating film, to obtain an even and invariable reflection color and to make the reflectance low by providing specified hard coating film and thin film to a multilayer antireflection film.

CONSTITUTION: This lens consists of a polyurethanic plastic lens base material obtained by polymerizing a polyisocyanate and a polyol and/or a polythiol, a hard coating film as an organosilicon coating composition provided on the base material surface and contg. at least one kind of org. fine particle selected from an antimony oxide sol, a sol obtained by coating a tin oxide sol with a zirconium oxide sol, etc., in an organosilicon compd. shown by the formula or its hydrolyzate and a multilayer antireflection film furnished on the hard coating film and contg. the oxides of titanium and silicon. In the formula, R¹ is a functional group or a 4-14C org. group having an unsaturated double bond, R is 1-6C hydrocarbonic groups, etc., R³ is 1-4C alkyls, (a) and (b) are respectively 0 or 1, and a+b=1 or 2.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-11601

(43)公開日 平成6年(1994)1月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/10		A 7132-2K		
C 0 8 J 7/04				
C 0 9 D 1/00	P C J	6770-4 J		
5/00	P P F	6904-4 J		
	P P Q	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-169282

(22)出願日 平成4年(1992)6月26日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 板垣 茂男

東京都品川区西大井1丁目6番3号 株式会社ニコン大井製作所内

(72)発明者 木村 陽一

東京都品川区西大井1丁目6番3号 株式会社ニコン大井製作所内

(72)発明者 堀部 敏彦

東京都品川区西大井1丁目6番3号 株式会社ニコン大井製作所内

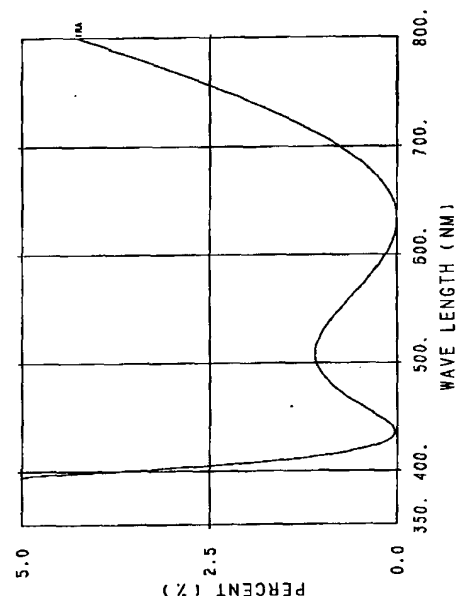
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止性プラスチックレンズ

(57)【要約】

【目的】硬質塗膜に干渉縞が見えず、かつ反射色にムラやバラツキがなく、高性能な反射防止性能をもつ眼鏡用レンズを提供することを目的とする。

【構成】ポリイソシアネートとポリオールおよび／又はポリチオールとを重合させて得られるレンズ基材と、一般式： $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-(a+b)}$ で表される有機ケイ素化合物中に、種々の微粒子状無機酸化物を含有してなる有機ケイ素系コーティング組成物からなる硬質塗膜と、チタン、ケイ素の酸化物を含む多層反射防止膜とからなるように反射防止性プラスチックレンズを構成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソシアネートとポリオールおよび／又はポリチオールとを重合させて得られるポリウレタン系プラスチックレンズ基材と、前記プラスチックレンズ基材の表面に設けられ、

一般式： $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-(a+b)} \cdots$ (式I)

(但し、式中、 R^1 は、官能基又は不飽和2重結合を有する炭素数4～14の有機基であり、 R^2 は、炭素数1～6の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基であり、 R^3 は、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、a及びbは、それぞれ0又は1であり、かつa+bは、1又は2である。)で表される有機ケイ素化合物又はその加水分解物中に、酸化アンチモンゾル、酸化ジルコニウムゾル、酸化チタンゾル、酸化スズゾル、酸化タンタルゾル、酸化タングステンゾル、酸化アルミニウムゾル、酸化チタンと酸化セリウムの複合ゾル、酸化チタンと鉄の複合ゾル、酸化スズと酸化タングステンの複合ゾルで酸化スズゾルを被覆したゾルから選ばれる少なくとも1種の無機微粒子を含有してなる有機ケイ素系コーティング組成物からなる硬質塗膜と、前記硬質塗膜上に設けられた、チタン、ケイ素の酸化物を含む多層反射防止膜とからなることを特徴とする反射防止性プラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、薄型軽量で優れた透明性、耐擦傷性、密着性、反射防止性を有するプラスチックレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、レンズ材料として従来のガラスに代わってプラスチックが使用されるようになってきた。特に眼鏡用レンズ材料としてその傾向は顕著なものがある。プラスチックレンズ成形物は、軽量、易加工性、耐衝撃性などの長所がある反面、硬度が不十分で傷がつき易い、溶媒に侵されやすい、帯電し易くほこりを吸着する、耐熱性が不十分、などの欠点がある。ところで、従来、プラスチック製眼鏡用レンズは、大半が、CR-39という商品名で市販されているアリルジグリコールカーボネート(以下ADCと略す)というモノマーを注型重合することにより製造されていた。このレンズは、屈折率が約1.50であり、ガラスレンズの屈折率約1.52～1.80に比べ低いことから、近視用レンズの場合、縁の厚さが厚くなり、老視用レンズでは中心部が厚くなるという欠点があり、着用者から嫌われる主因となっていた。

【0003】 そこで、ADCの屈折率より高い屈折率を有するモノマーの開発が進められ、例えば、特開昭55-13747号、特開昭56-166214号、特開昭57-23611号、特開昭57-54901号などが提案された。特開昭60-199016号公報で提案さ

れているポリイソシアネートとポリオールおよび／またはポリチオール化合物によるポリウレタン系プラスチックレンズもその一つである。ポリウレタン系プラスチックレンズは、屈折率が高く(例えば1.60、1.66)、優れた透明性、染色性、耐衝撃性を有しており、眼鏡用プラスチックレンズとして実用化されている。

【0004】 しかし、ポリウレタン系プラスチックレンズは他のプラスチックレンズに比べて比較的柔らかく耐擦傷性が不充分である。他のプラスチックレンズにおいては耐擦傷性を改善するために、「有機ケイ素化合物又はその加水分解物を主成分(樹脂成分又は塗膜形成成分)とするコーティング組成物」(例えば、特開昭52-11261号参照)等の提案、あるいは、「有機ケイ素化合物又はその加水分解物」にコロイド状に分散したシリカゾルを添加したものが提案され(例えば、特開昭53-111336号参照)、眼鏡レンズ用として実用化されている。

【0005】 また、プラスチックレンズにおける多層膜反射防止コートとしては、 SiO_2 と Al_2O_3 に加えて ZrO_2 あるいは TiO_2 を用いる多層膜コーティングの提案(特開昭52-156643号)、 Ta_2O_5 と ZrO_2 を高屈折率成分として含む提案(特開昭55-22704号)、 SiO_2 ないしは SiO に加えて Ta_2O_5 を用いる提案(特開昭60-225101号)等がなされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ポリウレタン系プラスチックレンズは従来のADC樹脂のレンズ比にて屈折率が高いために前述の有機ケイ素化合物あるいは有機ケイ素化合物にシリカゾルを加えたコーティングでは、硬質塗膜に干渉縞が見え、レンズの見栄えが悪いという第1の問題点があった。

【0007】 また、その硬質塗膜上に形成する無機酸化物よりなる多層膜反射防止コートにも影響を与え、反射防止コートが設計通りの性能を発揮できなかったり、バラツキを生じるという第2の問題点があった。また、第2の問題点のために反射防止コートには反射率の低い高性能なコーティングを施しにくいという第3の問題点があった。

【0008】 したがって、本発明の第1の目的は、薄く、軽量な眼鏡用レンズを提供できる高屈折率のポリウレタン系プラスチックレンズに対し、硬質塗膜に干渉縞が見えず、かつ反射色にムラやバラツキがなく、反射率の低い高性能な反射防止性能を与えることにある。また、本発明の第2の目的は、透明性、耐擦傷性、表面硬度、耐磨耗性、可撓性、帯電防止性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、などに優れたプラスチックレンズを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前述の間

題点を解決するために鋭意研究した結果、ポリイソシアネートとポリオールおよび／又はポリチオールとを重合させて得られるポリウレタン系プラスチックレンズ基材と、前記プラスチックレンズ基材の表面に設けられ、一般式： $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_{4-(a+b)} \cdots$ (式I) (但し、式中、 R^1 は、官能基又は不飽和2重結合を有する炭素数4～14の有機基であり、 R^2 は、炭素数1～6の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基であり、 R^3 は、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシアルキル基又はアシル基であり、a及びbは、それぞれ0又は1であり、かつa+bは、1又は2である。) で表される有機ケイ素化合物又はその加水分解物中に、酸化アンチモンゾル、酸化ジルコニウムゾル、酸化チタンゾル、酸化スズゾル、酸化タンタルゾル、酸化タングステンゾル、酸化アルミニウムゾル、酸化チタンと酸化セリウムの複合ゾル、酸化チタンと鉄の複合ゾル、酸化スズと酸化タングステンの複合ゾルで酸化スズゾルを被覆したゾルから選ばれる少なくとも1種の無機微粒子を含有してなる有機ケイ素系コーティング組成物からなる硬質塗膜と、前記硬質塗膜上に設けられた、チタン、ケイ素の酸化物を含む多層反射防止膜とからなることを特徴とする反射防止性プラスチックレンズを提供する。

【0010】

【作用】

(1) プラスチックレンズ基材の説明：本発明において、プラスチックレンズ基材を製造するために使用するイソシアネート系モノマー成分には特に限定はないが、ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリック型ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、トランス-シクロヘキサレン1, 4-ジイソシアネート、P-フェニレンジイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、リジンエステルトリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘキサントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の化合物及びそれらの化合物の、アロファネート変成体、ビュレット変成体、イソシアヌレート変成体、ポリオール変成体又は、ポリチオールとのアダクト変成体等がある。また、上記化合物を単独又は混合物として用いてもよい。上記の他には2以上の官能基を有するイソシアネート化合物も用いることができる。さらに、芳香族イソシアネート化合物にハロゲン(C1ないしはBr)を導入してもよい。

【0011】特に好ましいイソシアネート化合物としては、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシア

ネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の無黄変型イソシアネート化合物である。ポリオールおよびまたはポリチオール化合物についても特に限定はない。ポリオールの例として挙げられる化合物は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンブタンジオール、グリセロール、ペンタンジオール、ヘキサントリオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサントリオール、モノチオグリセロール、1-メルカプトメチル1, 1-ジヒドロキシプロパン、またポリチオールの例としては、エタンジチオール、ジメルカプトプロパノール、4-ジメルカプト-2, 3-ヒドロキシブタン、プロパンジチオール、ペンタンジチオール、ブタンジチオール、ヘプタンジチオール、オクタジチオール、シクロヘキサジチオール、シクロヘプタンジチオール、2, 5-ジクロロベンゼン-1, 3-ジチオール、ペンタエリスリトールテトラキス-3-メルカプトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート等が挙げられる。

【0012】特に好ましいのはメルカプト基を分子内に2個以上有するチオールの誘導体である。なお、これらのポリオールおよびまたはポリチオールは1種で用いてもよいし、2種以上で用いることもできる。本発明においては、上記のような、ポリイソシアネートと、ポリオール及びまたはポリチオールとを、-NCO基/-OH基及びまたは-SH基の和=0. 5～1. 5の比率、好ましくは1. 0の比率となるように混合重合する。この範囲を外れると、屈折率や加工性等、レンズとして望ましい物性が悪化する。

【0013】上記成分の重合は、重合開始剤の存在で行うのが一般的である。開始剤としては、例えばジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ-2-エチルヘキソエート、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド等の有機錫化合物、メチルアミン、エチルアミン、t-ブチルアミン、メチルエチルアミン、N, N-ジエタノール-p-トルイジン、ジメチル-p-トルイジン、ジフェニルアミン、o-ニトロアミン、p-プロモアニリン、2, 4, 6-トリプロモアニリン等のアミン化合物等を使用することができる。開始剤の使用量は、用いるモノマーの種類や他の状況にも左右されるが、一般にはモノマー混合物中に0. 03～0. 3重量%、好ましくは0. 05～0. 15重量%とする。

【0014】本発明においては、更に離型剤をモノマー混合物に添加してもよい。使用しうる離型剤は、鉱油系離型剤、リン酸エステル系離型剤、脂肪酸アルキルエステル系離型剤、有機酸のグリセリドと合成樹脂とを複合させた縮合体型離型剤等のうちいずれか1種である。この離型剤の使用量は、モノマー混合物中に通常10～5000ppm、好ましくは500～2000ppmの濃度とする。

【0015】上記のような成分の他、原料混合物に紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加してもよい。重合方法としては、通常注型重合方法が用いられ、上記のような各種成分を均一に混合し、脱気した後、ガラス製または金属製の鋳型中に注入し、重合反応を適切な温度で行う。重合は低温で行うこともできる。重合温度は、使用するモノマーの組み合わせや他の状況によって変動するが、通常-10℃～150℃で行うのが好ましい。殊に、中心厚の厚いレンズを製造する場合には、厚い部分における熱の発散が悪く、歪の原因となるので、このような場合には、冷却しながら重合を行うのが好ましい。

【0016】反応時間は、使用するモノマーや開始剤、重合温度等によって一義的には決定できないが、通常5*

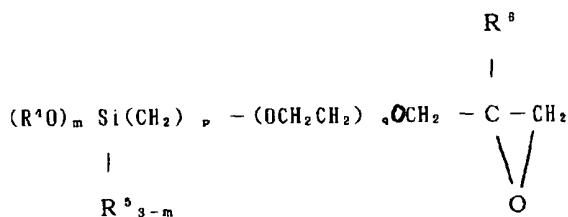
*～50時間、好ましくは10～25時間である。このようにして得られるポリウレタン系プラスチックレンズ基材は、高屈折率を有し、しかも重合歪あるいは成形歪を有しない。

(2) 有機ケイ素系コーティング組成物からなる硬質塗膜の説明：有機ケイ素系コーティング組成物のピヒクル成分として用いられる一般式(1)の化合物のうち、 R^1 が官能基としてエポキシ基を有するものについて言うと、例えば、次のものが使用される。

【0017】(1) 一般式 (II) :

【0018】

【化1】

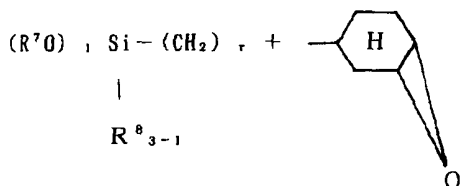


【0019】(但し、式中、 R^4 は、炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシアルキル基又はアシル基、 R^5 は、炭素数1~6の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基、 R^6 は、水素またはメチル基、 m は2又は3、 p は1~6、 q は0~2である。)で表わされる化合物。

【0020】(2) 一般式 (III) :

【0 0 2 1】

【化2】



【0022】(但し、 R^7 は、炭素数1~4のアルキル基又はアルコシアルキル基又はアシル基、 R^8 は、炭素数1~4の炭化水素基又はハロゲン化炭素化水素基、1は2又は3、 r は1~4である。)で表わされる化合物。上記一般式で表される化合物は、いずれもエポキシ基を有するので、エポキシシランとも呼ばれる。

【0023】エポキシシランの具体例としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランな

どが挙げられる。

【0024】また、一般式(I)の化合物のうち、R¹が官能基としてエポキシ基を有するもの以外(a=0のものを含む)の例としては、例えば、次の化合物が挙げられる。メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アミノメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシランなどの各種トリアルコキシシラン、トリアシロキシシランあるいはトリアルコキシアルコキシシラン化合物。

【0025】以上例示した一般式(I)の化合物は、いずれもSi原子に結合するOR³基が3個ある(a+b=1)3官能の例であるが、OR³基が2個ある(a+b=2)2官能の相当する化合物もちろん使用することができる。2官能の相当する化合物の例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフエニルジメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどがある。

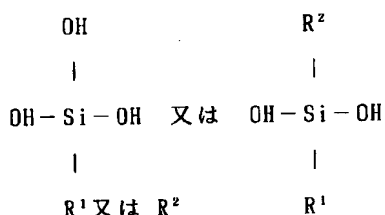
【００２６】一般式(I)の化合物は、１種で使用してもよいが、目的に応じて２種以上を混合して使用してもよい。特に、２官能の化合物を使用するときには、３官能の化合物と併用することが好ましい。併用した場合に

は、平均で $2 > a + b > 1$ となる。更に、 $a + b = 0$ の 4 官能の相当する化合物を併用することも可能である。4 官能の相当する化合物の例としては、メチルシリケート、エチルシリケート、イソプロピルシリケート、*n*-プロピルシリケート、*n*-ブチルシリケート、*t*-ブチルシリケート、*sec*-ブチルシリケートなどが挙げられる。

【0027】一般式(I)の化合物は、そのまま使用してもよいが、反応速度を増し、硬化温度を下げる目的で加水分解物として使用することが望ましい。2~4 官能の化合物の中で同一官能数の化合物を2種以上を併用する場合、或いは異なる官能数の化合物を2種以上併用する場合、加水分解後に併用してもよいし、加水分解前に併用して共加水分解を行なってもよい。加水分解により HOR^3 なるアルコールが遊離され、一般式(I)の化合物は、相当するシラノール：

【0028】

【化3】



【0029】になる。シラノールは、速やかに脱水縮合が進み、オリゴマーになる。したがって、この反応が十分に進むように、加水分解後、1~24時間放置（養生）させてもよい。無機微粒子成分として用いられるものはコロイド状に分散した五酸化あるいは三酸化アンチモンゾル、酸化ジルコニウムゾル、酸化チタンゾル、酸化スズゾル、酸化タンタルゾル、酸化タングステンゾル、酸化アルミニウムゾル、酸化チタンと酸化セリウムの複合ゾル、酸化チタンと鉄の複合ゾル、酸化スズと酸化タングステンの複合ゾルで酸化スズゾルを被覆したゾル（変性ゾル）から選ばれる少なくとも1種のゾルである。

【0030】ゾルの粒子径は1~200mμ、特に5~100mμのものが好ましい。これより小さいと製造が困難であり、ゾル自身の安定性も悪く、かつ効果も小さい。これより大きいと、コーティング組成物の安定性、硬質塗膜の透明性、平滑性などが低下する。これらのゾルは各々公知であり、一部市販品として入手可能である。

【0031】上記ゾルのうち、酸化スズゾルの微粒子を酸化タングステンと酸化スズの複合ゾルで被覆した変性ゾルが好ましく、これは、以下のようなものである。この変性ゾルは、「酸化スズ（ゾル）のコロイド粒子①を核に、その周囲を酸化スズ-酸化タングステン複合体

（ゾル）のコロイド粒子②が完全に又は不完全に取り囲んだ、二重構造を持つコロイド粒子」が分散媒中にコロイド状に分散したものである。核となる酸化スズのコロイド粒子①の粒径は一般に4~50nmである。周囲を取り囲む複合体のコロイド粒子②の粒径は、一般に2~7nmである。核となる酸化スズ粒子①は、正に帯電している。そのため、これをそのまま成分（a）に混合すると、成分（a）の分子は $-SiO^-H^+$ に由来して、負の電荷を持つので、凝集（ゲル化）する。それに対して、複合体粒子②は負に帯電している。そのため、これを成分（a）と混合しても凝集しない。

【0032】酸化スズ-酸化タングステン複合体ゾルは、一般には、タングステン酸ナトリウム水溶液をイオン交換して製造したタングステン酸水溶液に、スズ酸ナトリウム水溶液を室温にて強撹拌下に加えることによって、製造される。複合体ゾルの WO_3/SnO_2 の重量比は一般に0.5~100である。0.5より小さくても100より大きくとも、本発明の構成要件であるコーティング組成物を調製して硬質塗膜を形成したとき、性能の劣った硬質塗膜しか得られない。

【0033】変性ゾルは、酸化スズ①の水性ゾルの“ SnO_2 換算で100重量部”に対して、複合体②の水性ゾルを“ WO_3 と SnO_2 の合計重量換算で2~100重量部”を、室温にて強撹拌下に加えることによって、製造される。この場合も、2重量部より少なくとも100重量部より多くとも、本発明のコーティング組成物を調製して硬質塗膜を形成したとき、性能の劣った硬質塗膜しか得られない。変性ゾルの二重構造コロイド粒子の粒径は、一般に4.5~60nmである。酸化スズ①の水性ゾルに複合体②の水性ゾルを混合すると、酸化スズ①の粒子と複合体②の粒子とは、化学的に結合するものと推定される。そのため、製造された変性ゾルは安定に存在するものと推定される。このような変性ゾル自身は特開平3-217230号に詳細に記載されているように公知である。

【0034】ゾルは水又は有機溶媒又は両者の混合溶媒に分散させたコロイド溶液であり、適当なアルカリ、特に有機アミンを添加して安定化させたり、各種有機酸を用いて安定化させたり、あるいは界面活性剤によって安定化させたものを用いることができる。上述した酸化アンチモンゾル、酸化ジルコニアゾル、酸化チタンゾル、酸化スズゾル、酸化タンタルゾル、酸化タングステンゾル、酸化チタンと酸化セリウムの複合ゾル、酸化チタンと鉄の複合ゾル並びに酸化スズと酸化タングステンの複合ゾルで酸化スズゾルを被覆したゾル（変性ゾル）は屈折率が高く好ましい。これらのゾルは単独で用いてもあるいは2種類以上の混合物として用いてもよい。

【0035】コーティング組成物には、ビヒクル成分を重合させて3次元網目構造の硬質塗膜を形成させる上で時間を短縮させるために、必要に応じ、硬化触媒を使用することができる。但し、コーティング組成物の安定性

を損なうものは好ましくなく、好ましくは、例えば次のようなものが使用される。

【0036】1. アミン類：モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミン、エチレンジアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モルホリン、トリエタノールアミン、ジアミノプロパン、アミノエチルエタノールアミン、ジシアンジアミド、トリエチレンジアミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール。

【0037】2. 各種金属錯化合物：一般式： AlX_n Y_{3-n} (但し、式中、XはOL (Lは低級アルキル基)、Yは一般式 $M^1COCH_2CO_2M^2$ (M^1 、 M^2 は低級アルキル基) 及び $M^1COCH_2COOM^2$ に由来する配位子から選ばれる少くとも1つで、nは0又は1又は2である) で示されるアルミニウムキレート化合物。

【0038】特に有用なキレート化合物としては、溶解性、安定性、触媒効果の観点から、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセトモノアセチルアセトネート、アルミニウム- η -n-ブトキシド-モノエチルアセトアセトネート、アルミニウム- η -i s o - η -ブトキシド-モノメチルアセトアセトネートなどである。

【0039】その他、クロムアセチルアセトネート、チタニルアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート、鉄(3)アセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート。その他の金属錯化合物としては、

一般式： $M(CH_2N(CH_2COO)_2)_2Na_x$ ($x=1\sim3$) で示されるエチレンジアミン四酢酸金属塩化合物。

【0040】特に有用な化合物は、エチレンジアミン四酢酸カルシウム、エチレンジアミン四酢酸マグネシウム、エチレンジアミン四酢酸アルミニウム、エチレンジアミン四酢酸マンガン、エチレンジアミン四酢酸銅、エチレンジアミン四酢酸亜鉛、エチレンジアミン四酢酸鉄、エチレンジアミン四酢酸コバルト、エチレンジアミン四酢酸ビスマスである。

【0041】3. 金属アルコキシド：アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリn-ブトキシド、アルミニウムトリn-ブトキシド、テトラエトキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラi-ブトキシチタン。

4. 有機金属塩：酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ。

【0042】5. 過塩素酸塩：過塩素酸マグネシウム、過塩素酸アンモニウム。

6. 有機酸又はその無水物：マロン酸、コハク酸、酒石酸、アジピン酸、アゼライン酸、マレイン酸、オ-フタル酸、テレフタル酸、フマル酸、イタコン酸、オキザロ

酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、1, 2-ジメチルマレイン酸無水物、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、無水ナフタル酸。

【0043】7. ルイス酸：塩化第二鉄、塩化アルミニウム。

8. ハロゲン化金属：塩化第一スズ、塩化第二スズ、臭化スズ、塩化亜鉛、臭化亜鉛、四塩化チタン、臭化チタン、臭化タリウム、塩化ゲルマニウム、塩化ハフニウム、塩化鉛、臭化鉛。

【0044】以上の触媒は、単独で使用することなく2種以上混合して使用してもよい。特にビヒクル成分がエポキシ基を持つときには、エポキシ基の開環重合触媒を兼ねるものを使用してもよい。コーティング組成物の粘度を低くするために、必要に応じて溶媒を使用することができ、例えば、水、低級アルコール、アセトン、エーテル、ケトン、エステルなどが使用される。

【0045】本発明の構成要件であるコーティング組成物においては、ビヒクル成分の100重量部(固形分)当たり、無機微粒子成分を10~400重量部(固形分)好ましくは50~250重量部(固形分)使用し、ビヒクル成分と無機微粒子成分の合計100重量部(固形分)当たり、硬化触媒を0.00001~20重量部使用することが適当である。

【0046】溶媒は、組成物の粘度に応じて適当量使用される。以上の成分の外に、更に必要に応じて、例えば、塗布される側の基材(成形物)との接着性改良、耐候性向上などを目的として、或いはコーティング組成物の安定性を向上させる目的で各種添加剤を併用してもよい。添加剤の例としてはpH調節剤、粘度調節剤、レベリング剤、つや消し剤、染料、顔料、安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤などがある。

【0047】その他、硬質塗膜の可撓性を向上させる目的でエポキシ樹脂その他の有機ポリマーを併用してもよい。エポキシ樹脂としては、塗料、注形用に汎用されている、ポリオレフィン系エポキシ、シクロペンタジエンオキシドや、シクロヘキセンオキシド、あるいは、ポリグリシジルエステルなどの脂環式エポキシ樹脂、ポリグリシジルエーテル、エポキシ化植物油、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロロヒドリンから成る、エポキシノボラック、更にはグリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートの共重合体などがある。

【0048】その他の有機ポリマーとしては、例えば、ポリオール、繊維素系樹脂、メラミン樹脂などがある。塗布時におけるフローを向上させ、硬質塗膜の平滑性を向上させて硬質塗膜表面の摩擦係数を低下させる目的で、各種の界面活性剤をコーティング組成物に併用することも可能であり、とくにジメチルシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらにはフッ素系界面活性剤などが有効である。

【0049】コーティング組成物を塗布し硬化させて得

られる硬質塗膜は、特にポリウレタン系プラスチックレンズ基材の傷付き防止膜として有用である。塗布手段は、刷毛塗り、浸漬、ロール塗り、スプレー塗装、流し塗りなど通常の塗装法を用いることができる。更に、このコーティング組成物を鋳型に塗布後、基材成形物となる原料注重合してプラスチック成形物を成形したり、コーティング組成物を成形物に塗布した後、未だ硬化していない硬質塗膜表面を鋳型と密着させ、その上で硬質塗膜を硬化させることもできる。

【0050】このコーティング組成物は、塗布した後、多くの場合、加熱処理することにより硬化させて硬質塗膜を得る。加熱温度は約50〜200℃好ましくは80〜140℃で十分な効果が得られる。硬質塗膜の厚さは、一般に乾燥後で3〜30μm好ましくは5〜10μmあれば十分である。

【0051】硬質塗膜は、透明で硬度特に耐スクラッチ性に優れ、プラスチックレンズの問題点であった引っかかり傷による外観の低下を起こすことがなく、商品価値の著しく高いレンズを提供できる。

(3) 多層反射防止膜の説明：本発明における反射防止膜は、低屈折率膜と高屈折率膜を交互に積層させ、この時の高屈折率層として酸化チタン(TiO_2)、低屈折率層として二酸化珪素(SiO_2)を用いたものが好ましい。基本的な膜構成としては、中屈折層と高屈折層と低屈折層の膜厚(屈折率を考慮)が、それぞれ $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ であるものや、高屈折層と低屈折層の膜厚が、それぞれ $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ であるものが好ましく、前者の構成の場合は、基材側から数えて第1層目の膜は TiO_2 と SiO_2 を用いた3層等価膜あるいは2層のコンボジット膜としてもよい。また、第1層目には酸化ジルコニウム(ZrO_2)と酸化アルミニウム(Al_2O_3)の混合物質、または酸化プラセオジウム(Pr_6O_{11})と Al_2O_3 の混合物も用いることができる。

【0052】 TiO_2 を真空蒸着法により成膜する場合、 TiO_2 自身を蒸着源として用いることができるが、一般に TiO_2 はガス放出が多く、成膜時の安定性に欠ける場合がある。この場合、蒸着源としてチタンの低級酸化物、好ましくは TiO_x ($1 \leq x < 2$)を用い、蒸着槽内に O_2 ガスを導入する反応性蒸着法を用いることができる。この方法によると、極めて安定して TiO_2 膜を成膜することができる。

【0053】 TiO_2 膜はプラスチックレンズ基材上に使用した場合でも十分な耐久性があり、さらに2.25程度の高い屈折率を有するため、反射防止膜の設計上も有利である。すなわち、反射率が低く、反射防止効果を持つ波長域を広げることができ、上記の効果を得るための層数を減らすことができる。上記の反射防止膜を製膜するに当たっては一般に真空蒸着法を用いることができるほか、上記の物質の焼結体を用いたスパッタリング法や、イオンプレーティング法等の方法も用いることがで

きる。

【0054】以上のようにしてポリウレタン系プラスチックレンズ基材上に有機ケイ素系コーティング組成物からなる硬質塗膜を形成し、その上に多層反射防止膜を形成したレンズは、薄型軽量で、優れた透明性、耐擦傷性、密着性、反射防止性を有する。以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限られるものではない。

【0055】

【実施例】

【実施例1】

(ポリウレタン系プラスチックレンズ基材の作成) m-キシレンジイソシアネート100重量部と、ペンタエリスリトールテトラキス-3-メルカプトプロピオネート130重量部と、離型剤としてリン酸ジ-n-ブチル1重量部と、重合開始剤としてジブチル錫ジクロライド0.02重量部と、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.2重量部とを混合し、 1×10^{-1} Torrの真空下で冷却しながら30分間脱気を行った。

【0056】次に、ガラス製のレンズ成形用型と合成樹脂製ガasketを組み合わせて成形用鋳型を作成し、前述の混合物を注入した。室温から120℃まで15時間かけて連続的に昇温し、120℃で2時間保持して重合を行った。重合終了後ガasketを外し、レンズ成形用型から成形物取り外し、ポリウレタン系プラスチックレンズ基材を得た。

【0057】得られたレンズ基材は無色透明で屈折率が1.597と高く、アッベ数が34と良好な光学特性を持ち、歪がなく、耐衝撃性、切削性及び研磨性も優れていた。

(有機ケイ素系コーティング組成物からなる硬質塗膜の作成)

1. 予備組成物Aの調整：回転子を備えた反応容器中にγ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン248重量部を仕込み、マグネチックスターラーを用いて激しく攪拌しながら、0.05規定塩酸水溶液36重量部を一度に添加した。

【0058】添加直後は不均一溶液であったが、数分で発熱しながら均一で無色透明な溶液になった。更に1時間攪拌を続け、ビヒクル成分に相当する加水分解物を得た。得られた加水分解物に、溶媒としてエタノール56.6重量部及びエチレングリコール53.4重量部を添加した後、硬化触媒としてアルミニウムアセチルアセトネート4.7重量部を加え、十分に混合溶解させて、予備組成物Aを調整した。

2. 予備組成物Bの調整：回転子を備えた反応容器中にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン212.4重量部を仕込み、容器内の温度を10℃に保ち、マグネチックスターラーを用いて激しく攪拌しながら、0.

01規定塩酸水溶液48.6重量部を徐々に滴下した。滴下終了後は直ちに冷却を止めると、均一で無色透明な溶液状のビヒクル成分に相当する加水分解物を得た。

【0059】得られた加水分解物に、溶媒としてエタノール77.1重量部及びエチレングリコール37.7重量部を添加した後、硬化触媒としてアルミニウムアセチルアセトネート7.65重量部を加え、十分に混合溶解させて、予備組成物Bを調整した。

3. コーティング組成物の調製：ガラス容器に、前述の1、2で調整した予備組成物Aを20重量部、Bを80重量部（固形分割合ではない）を秤量して注ぎ入れ、そこへ市販の五酸化アンチモンゾルゾルを150重量部（固形分ではない）、シリコーン系界面活性剤を0.45重量部添加し、十分に攪拌混合することにより、均一で無色透明な溶液状のコーティング組成物を調製した。

4. 塗布：前述のレンズ基材上に浸漬法（引上げ速度1*

*0cm/分）で上記コーティング組成物を塗布し、100℃で2時間加熱処理して、硬質塗膜を硬化させた。こうして硬質塗膜が形成された。

（多層反射防止膜の作成）市販の真空蒸着装置を使用して真空蒸着法により多層膜反射防止コートを形成した。低屈折率膜の蒸着原料としてSiO₂を用い、高屈折率膜の蒸着原料としてTi₃O₅を用いた。

【0060】前述の硬質塗膜を施したレンズ基材を真空装置内に入れ、約80℃に加熱しながら排気を行い、1×10⁻⁵Torrまで排気した。電子ビーム加熱法により上記蒸着原料を蒸着させた。Ti₃O₅の蒸着時は1×10⁻⁴Torrになるように酸素ガスを導入して蒸着を行った。反射防止膜の構成を表1に示す。

【0061】

【表1】

レンズからの層数	蒸着物質	屈折率	光学膜厚
第1層	酸化チタン	2.25	0.04λ
第2層	酸化ケイ素	1.47	0.10λ
第3層	酸化チタン	2.25	0.50λ
第4層	酸化ケイ素	1.47	0.24λ

【0062】（評価）以上のようにして作製したレンズを次の試験に供し、性能を評価した。

1. 外観

通常の白色蛍光灯を光源にした照度1000ルクスの照明装置を用いて目視判定により次の項目の評価を行った。

（1）透明性……着色あるいは白濁等がないこと

（2）レンズ内部の均一性……レンズ内部に脈理等の不均一がないこと

（3）反射防止膜の均一性……反射色が均一であること 40
評価は下記のように行った。

【0063】○……問題がない

△……やや問題がある

×……問題がある

2. 反射特性

350nm～800nmの分光反射率を、株式会社日立製作所製330型分光光度計により測定した。

3. 視感透過率の測定

旭分光株式会社製モデル304型視感度透過率計を用いて視感度透過率を測定した。

4. 密着性

作成したレンズを90℃の熱水に2時間浸漬後、硬質塗膜と反射防止膜とを施したレンズ表面にナイフで1mmおきに縦方向横方向にカット線を入れることにより100個のゴパンの目を作り、その後、セロハン粘着テープ（商品名“セロテープ”ニチバン株式会社製）を強く張り付けた。テープの一端を手にとって90度方向に急速にはがし、レンズ表面のゴパンの目が何個剥がれるかを調べた。剥がれたゴパンの目の数Xを分子にしてX/100で表す。Xが小さいほど密着性がよい。

5. 耐摩傷性試験

スチールウール#0000でレンズ表面を摩擦し傷付き難さを調べた。尚、評価は次のように行なった。

【0064】◎……強く摩擦しても傷がつかない。

○……かなり強く摩擦すると少し傷がつく。

×……弱い摩擦でも傷がつく。

ちなみに硬質塗膜なしのレンズの評価は×であった。以上の評価結果を図1及び表2に示す。

【0065】

【表2】

実施例	外 観			透 過 率	密 性	耐 摩 擦 性
	透明性	内部	反射色			
1	○	○	○	98.5%	0/100	◎
2	○	○	○	96.0%	0/100	○
3	○	○	○	98.9%	0/100	◎
4	○	○	○	98.7%	0/100	◎
比較例						
1	○	○	×	95.1%	0/100	◎
2	△	△	○	98.5%	8/100	△

【0066】〔実施例2〕実施例1において、五酸化アンチモンゾルに代えて、酸化チタンと酸化セリウムの複合ゾルを使用した外は実施例1と全く同様にして硬質塗膜を形成した。そして、硬質塗膜上に実施例1と同じ真*

*空蒸着法によって表3に示す構成の多層反射防止膜を作成した。

【0067】

【表3】

レンズからの層数	蒸着物質	屈折率	光学膜厚
第1層	酸化チタン	2.25	0.50λ
第2層	酸化ケイ素	1.47	0.25λ

【0068】評価結果を図2及び表2に示す。

〔実施例3〕実施例1において、五酸化アンチモンゾルに代えて、酸化チタンと鉄の複合ゾルを用いた外は実施例1と全く同様にして硬質塗膜を形成した。

【0069】そして、硬質塗膜上に実施例1と同じ真空

蒸着法によって表4に示す構成の多層反射防止膜を作成した。

【0070】

【表4】

レンズからの層数	蒸 物 質	屈 折 率	光 学 膜 厚
第 1 層	Z + A あるいは P + A	1. 7 2	0. 2 5 λ
第 2 層	酸化チタン	2. 2 5	0. 5 0 λ
第 3 層	酸化ケイ素	1. 4 7	0. 2 5 λ

【0071】ここで、Z + Aは酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムの混合物質を示し、P + Aは酸化プラセオジウムと酸化アルミニウムの混合物質を示す。評価結果を図3及び表2に示す。

〔実施例4〕実施例1において、五酸化アンチモンゾルに代えて、酸化スズと酸化タングステンの複合ゾルで酸化スズゾルを被覆したゾル（変性ゾル）を用いた外は、*

*実施例1と全く同様にして硬質塗膜を形成した。

【0072】そして、硬質塗膜上に実施例1と同じ真空蒸着法により、表5に示す構成の多層反射防止膜を作成した。

【0073】

【表5】

レンズからの層数	蒸着物質	屈 折 率	光 学 膜 厚
第 1 層	酸化ケイ素	1. 4 7	0. 0 7 λ
第 2 層	酸化チタン	2. 2 5	0. 0 6 λ
第 3 層	酸化ケイ素	1. 4 7	0. 1 1 λ
第 4 層	酸化チタン	2. 2 5	0. 5 0 λ
第 5 層	酸化ケイ素	1. 4 7	0. 2 4 λ

【0074】評価結果を図4及び表2に示す。

〔比較例1〕実施例1において、五酸化アンチモンゾルに代えて、二酸化ケイ素ゾルを用いてコーティング組成物を用いた外は、実施例1と全く同様にして硬質塗膜を作成した。

【0075】そして、硬質塗膜上に実施例1と同じ真空蒸着法により、表6の構成の多層反射防止膜を作成した。

【0076】

【表6】

レンズからの層数	蒸着物質	屈折率	光学膜厚
第1層	酸化ケイ素	1.47	0.06λ
第2層	酸化ジルコニウム	2.00	0.18λ
第3層	酸化ケイ素	1.47	0.06λ
第4層	酸化ジルコニウム	2.00	0.25λ
第5層	酸化ケイ素	1.47	0.25λ

【0077】反射特性を図5に示す。反射特性に細かい凸凹があり、反射色にムラが著しかった。また、透過率もやや劣るものであった。

【比較例2】実施例1において、レンズ基材としてポリカーボネート系射出成形レンズ基材を用いた外は、実施例1と全く同様に硬質塗膜及び多層反射防止膜を作成した。

【0078】反射特性は図1とほぼ同じであったが、透明性、内部の均一性、密着性、耐擦傷性に劣るものであった。比較例1、2の評価結果は表2に示す。比較例2の密着性において、8/100とあるのは、ゴバン目において、硬質塗膜と多層反射防止膜とを施したレンズから、8枚のゴバン目が硬質塗膜ごと剥がれたことを意味している。

【0079】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、反射防止性プラスチックレンズに関して次のような効果が得られる。

(1) 透明性、内部の均一性に優れ、薄型軽量である。
(2) 反射防止性に優れ、表面のギラツキが少なくメガネレンズに使用した場合目元がすっきりと見える。

(3) 透過率が良く、メガネレンズに使用した場合すっきりとした視界を得ることができる。

(4) 反射防止膜の反射色にムラがない。

(5) 反射率の低い高性能な反射防止膜が少ない層数で形成できる。

(6) 耐擦傷性、表面硬度、耐摩耗性に優れ、硬質塗膜および反射防止膜の密着性も優れる。

(7) 可撓性、耐熱性、耐温水性、耐薬品性に優れる。

(8) 帯電防止性が優れ、汚れが比較的付きにくい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1におけるレンズの反射特性を表したグラフである。

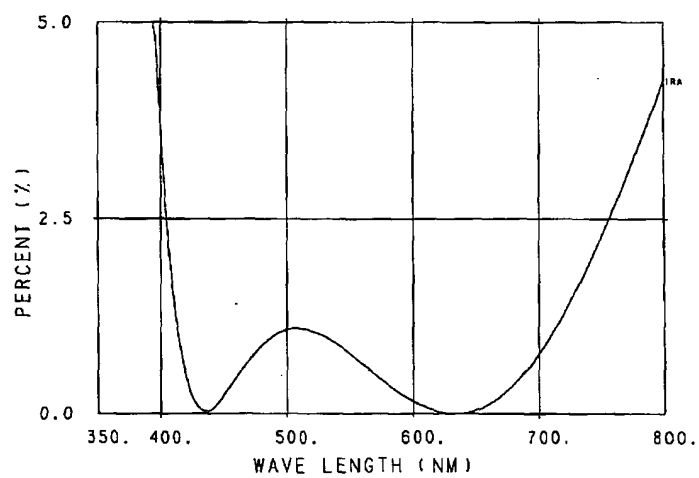
【図2】本発明の実施例2におけるレンズの反射特性を表したグラフである。

【図3】本発明の実施例3におけるレンズの反射特性を表したグラフである。

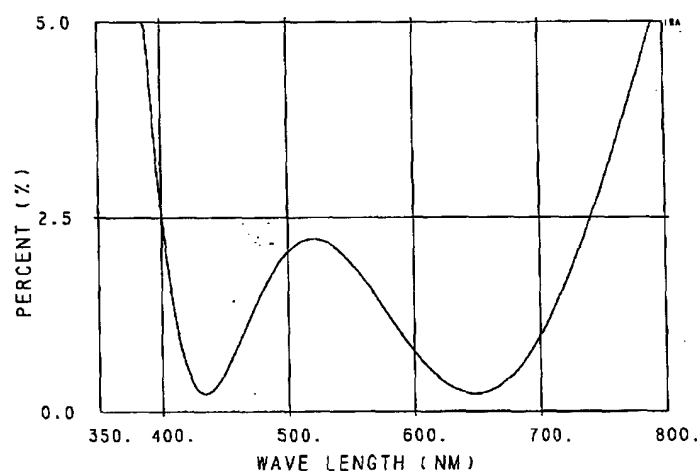
【図4】本発明の実施例4におけるレンズの反射特性を表したグラフである。

【図5】比較例1におけるレンズの反射特性を表したグラフである。

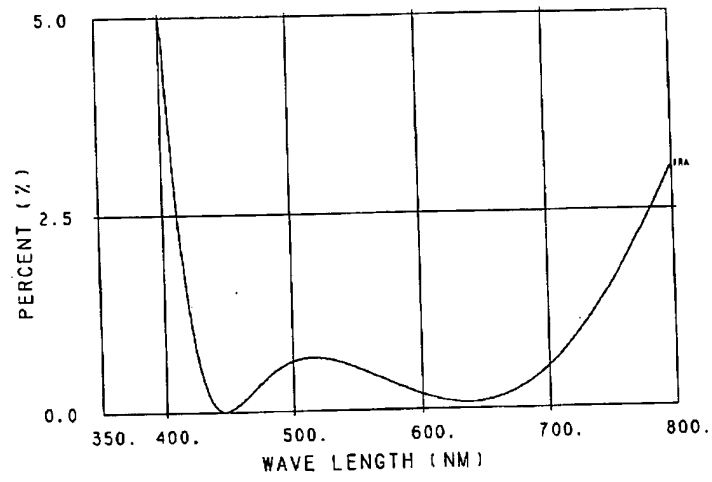
【図1】



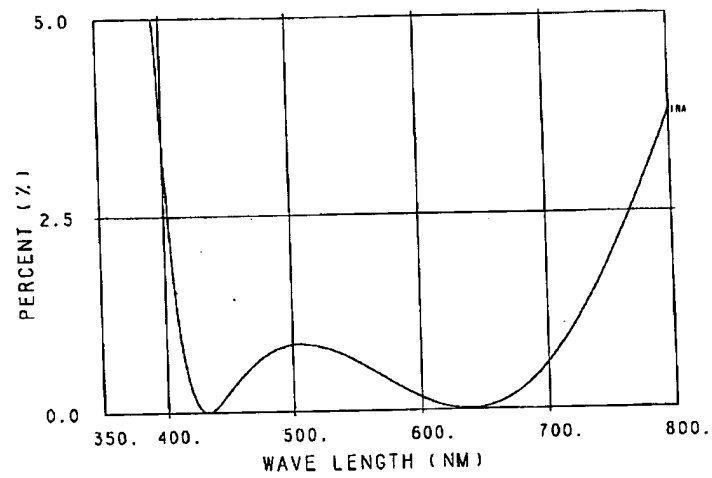
【図2】



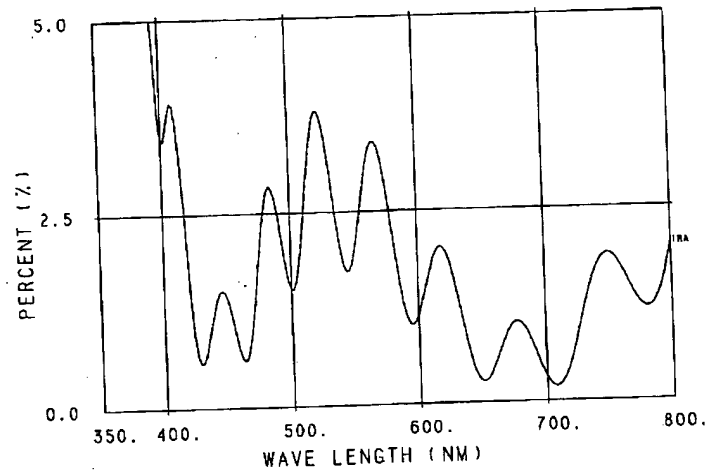
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
C 0 9 D 183/04

識別記号 庁内整理番号
PMT 8319-4 J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 吉田 好徳
東京都品川区西大井1丁目6番3号 株式
会社ニコン大井製作所内
(72)発明者 斉藤 誠治
東京都品川区西大井1丁目6番3号 株式
会社ニコン大井製作所内

(72)発明者 瀧 和也
東京都品川区西大井1丁目6番3号 株式
会社ニコン大井製作所内
(72)発明者 成澤 孝司
東京都品川区西大井1丁目6番3号 株式
会社ニコン大井製作所内